Über die Konstitution

der

Behenoxyl- und Stearoxylsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ALBERT SPIECKERMANN

AUS BERLIN.

BERLIN.

DRUCK VON CHR. WIEGLER, BESSELSTRASSE 17.

1895

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0017

Meinen Eltern!

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Die Behenoxylsäure.

Theoretischer Teil.

Die Behenoxylsäure wurde zum ersten Male im Jahre 1866 von Haussknecht[1]) bei der Oxydation der Behenolsäure mittels rother, rauchender Salpetersäure erhalten.

Die Behenolsäure, ein Glied der Propiolsäurereihe mit 22 Kohlenstoffatomen, giebt bei dieser Reaktion neben geringen Mengen oben genannter Behenoxylsäure unter Spaltung ihres Moleküls noch zwei Verbindungen, die Haussknecht für eine neue zweibasische Säure und deren Aldehyd hielt. Seine Untersuchungen ergaben für die von ihm Brassylsäure genannte Säure die Formel $C_{11} H_{20} O_4$, für den Aldehyd $C_{11} H_{20} O_3$.

Die Zahlen der Elementaranalyse der bei 90—91° schmelzenden Behenoxylsäure stimmten auf die Formel $C_{22} H_{40} O_4$; aus der Zusammensetzung ihrer Salze folgerte er, dass sie eine monohydrische Säure sei. Da sie sich in ihrer Formel von der Behenolsäure $C_{22} H_{40} O_2$ nur durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheidet, so nannte Haussknecht sie Dioxybehenolsäure.

Im Jahre 1890 wiederholte von Grossmann[2]) die Unter-

[1]) Inauguraldissertation, Breslau 1869, pag. 25.

[2]) Ber. 26,648.

suchungen Haussknechts, gelangte aber zu etwas abweichenden Resultaten. Er wies nach, dass der von seinem Vorgänger aufgefundene, angebliche Brassylaldehyd n-Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ sei, und dass auch der Brassylsäure nicht die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ sondern $C_{13}H_{24}O_4$ zukomme. Neben diesen Hauptspaltungsprodukten beobachtete er noch geringe Mengen Arachin- und Kohlensäure. Das Auftreten der Behenoxylsäure, sowie ihre von Haussknecht aufgestellte Formel konnte er bestätigen; dagegen fand er, dass sie beim Kochen mit starker Salpetersäure, entgegen den früheren Angaben, glatt in Pelargon- und Brassylsäure gespalten wird. Auch verschwindet die Behenoxylsäure bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure völlig aus dem Reaktionsprodukt. Es liegt daher der Gedanke nahe, sie als Zwischenprodukt bei der Oxydation der Behenolsäure zu betrachten, das zum grössten Teile in Pelargon- und Brassylsäure zerfällt.

Auf Grund der von Liebermann und Sachse[1]) aufgestellten Regel über das Additionsvermögen ungesättigter Säuren für Jod muss man im Molekül der Behenolsäure eine dreifache, und nicht etwa zwei doppelte Bindungen annehmen, wie dies die Rohformel erlaubt. Während nämlich die Säuren der Propiolreihe ein Molekül Jod aufzunehmen vermögen, verhalten sich die mit doppelten Bindungen gegen dieses Halogen ganz indifferent.

Da die Behenoxylsäure kein Brom addiert, also auch keine mehrfache Bindung besitzt, so kann man sich ihre Entstehung aus der Behenolsäure so vorstellen, dass die dreifache Bindung der letzteren durch einfache Addition von zwei Atomen Sauerstoff gesättigt wird, ganz analog der Bildung des Behenolsäuretetrabromids, so dass der Komplex —C≡C— in —CO·CO— übergeht. Dass bei der Oxydation der Behenolsäure nicht etwa Hydroxylgruppen in das Molekül eintreten, ergiebt sich aus dem Verhalten der Behenoxylsäure gegen Essigsäureanhydrid. Sie wird durch

[1]) Ber. 24,4116.

Kochen mit demselben nicht verändert und erleidet erst bei höherer Temperatur im Rohr anscheinend kompliziertere Veränderungen.

Es ist daher recht wahrscheinlich, dass die Behenoxylsäure eine o-Diketosäure ist, deren Ketosauerstoff an den in der Behenolsäure dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen sitzt. Eine wesentliche Stütze erhält diese Vermutung noch durch die für die o-Diketone charakteristische gelbe Färbung, welche die Behenoxylsäure in festem, mehr aber in geschmolzenem Zuslande und in Lösungen zeigt, während die Behenolsäure völlig farblos ist.

In der That hat das im Folgenden näher dargelegte Verhalten der Säure gegen Hydroxylamin und o-Phenylendiamin ergeben, dass ihr Molekül zwei Ketogruppen und zwar in Orthostellung zu einander enthält.

War es somit unzweifelhaft erwiesen, dass in der Behenoxylsäure ein o-Diketon vorliege, so erübrigte es nun noch, den Ort der Ketogruppen in der Kette experimentell zu bestimmen. Die Beantwortung dieser Frage bot gleichzeitig Gelegenheit, die für die Behenol- und Erukasäure neuerdings aufgestellten Konstitutionsformeln nochmals zu prüfen.

Die Bestimmung des Ortes der mehrfachen Bindung im Molekül der Eruka- und der sich von ihr ableitenden Behenolsäure ist der Gegenstand langjähriger Untersuchungen verschiedener Forscher gewesen. Immer war das Ziel dieser Versuche, die mehrfache Bindung durch geeignete Oxydation mit Sauerstoff zu sättigen, und das Molekül dann an dieser so prädisponierten Stelle durch weitere Oxydation zu sprengen.

Diese anscheinend so einfache Reaktion ist aber leider bei sämtlichen bisher benutzten Oxydationsmitteln von störenden Nebenerscheinungen begleitet, die einen eindeutigen Schluss verhindern, und in der Folge der Anlass zu interessanten und wichtigen Entdeckungen geworden sind. Obwohl von Grossmann bei der Oxydation der Behenolsäure mit Salpetersäure vorwiegend Pelargon- und Brassylsäure erhielt, so glaubte er doch, diesen Verlauf der Reaktion auf eine Ver-

schiebung der dreifachen Bindung im Molekül zurückführen zu müssen, und entschied sich für eine Formel mit der Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom auf Grund der in ganz geringen Mengen gebildeten Arachin- und Kohlensäure. Er glaubte sich zu diesem Schluss durch die Ergebnisse der von Fitz[1]) im Jahre 1871 ausgeführten Kalischmelze der Erukasäure berechtigt, bei welcher als Spaltungsprodukte Arachinsäure und Essigsäure auftreten.

Seitdem man aber bei neueren Untersuchungen, z. B. an der Hydromukon- und Hydrosorbinsäure, beobachtet hat, dass schmelzendes Kali leicht eine Verschiebung der mehrfachen Bindung in ungesättigten Säuren veranlasst, ist diese Reaktion aus der Zahl der zu Konstitutionsbestimmungen geeigneten ausgeschlossen worden. V. Meyer und P. Jacobson[2]) äussern sich in ihrem Lehrbuch der organischen Chemie hierüber in folgender Weise: »Man hat früher[3]) geglaubt, dass auch diese Spaltung stets an der Stelle der doppelten Bindung eintrete, und beispielsweise für die Ölsäure $C_{18} H_{34} O_2$ aus dem Umstande, dass sie in Palmitin- und Essigsäure zerfällt, die Strukturformel $C_{15} H_{31} \cdot CH = CH \cdot CO_2 H$ abgeleitet. Neuere Erfahrungen zeigen indess, dass die, aus diesem Verhalten auf die Konstitution gezogenen Schlüsse keineswegs immer zuverlässig sind. Da man häufig Gelegenheit hat, zu verfolgen, mit welcher Leichtigkeit mehrfache Bindungen in den Molekülen ungesättigter Verbindungen ihren Ort wechseln, so kann es kaum auffällig erscheinen, wenn eine unter dem Einfluss schmelzender Alkalien eintretende Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen nicht geeignet ist.«

Unabhängig von von Grossmann, dessen Arbeit erst 1893[4]) publiziert wurde, hatten unterdessen Fileti und Ponzio[5]) den

---

[1]) Ber. 4,910.

[2]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 494.

[3]) Marasse, Ber. 2,359.

[4]) Ber. 26,648.

[5]) J. f. pr. Ch. 48,72 und 323.

Verlauf der Oxydation der Erukasäure mittels Salpetersäure untersucht. Sie kamen zu denselben Ergebnissen wie von Grossmann bei der Behenolsäure und isolierten neben geringen Mengen Arachinsäure und Dinitrononan hauptsächlich Pelargon- und Brassylsäure. Auf Grund dieser Spaltungsprodukte verlegten sie die doppelte Bindung der Erukasäure, und somit die dreifache der Behenolsäure, zwischen das dreizehnte und vierzehnte Kohlenstoffatom des Moleküls, indem sie sich gleichzeitig auf die Beobachtung von Holt [1]) bezogen, dass die Erukasäure bei längerem Kochen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung nicht reduziert wird, während dies nach Baeyer [2]) stattfinden sollte, wenn die Doppelbindung — wie von Grossmann annimmt — zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom läge.

Die Oxydation der Erukasäure mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wie sie Urwanzoff [3]) und Hazura und Grüssner [4]) ausgeführt haben, ist für die Ortsbestimmung der mehrfachen Bindung ohne Belang, da sie durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen zur Bildung einer Dioxybehensäure führt, in deren Molekül der Ort der Hydroxylgruppen nicht festgestellt werden kann.

Angesichts dieser mit den bisherigen Methoden erreichten, von einander stark abweichenden Resultate war es wünschenswert, weniger energische Reaktionen aufzusuchen, die eine Verschiebung der mehrfachen Bindung möglichst ausschliessen, und deshalb aus den dabei auftretenden Spaltungsprodukten einen eindeutigen Schluss auf die Konstitution der ungesättigten Verbindungen gestatten.

Diesen Anforderungen genügt eine Methode, die von Holt und Baruch im Laboratorium des Herrn Prof. C. Liebermann ausgearbeitet, von Baruch an der Eruka- und Ölsäure [5])

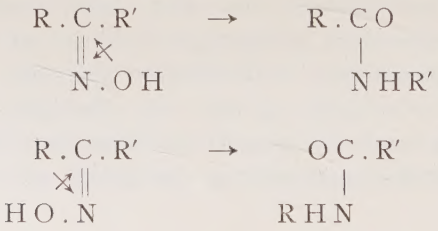
---

[1]) Ber. 24,4124.
[2]) Ann. Chem. Ph. 251,265.
[3]) J. pr. Ch. 39,334.
[4]) Monatshefte, 9,469,947 und 10,196.
[5]) Inaug. Diss. Bern 1894.

und neuerdings von Goldsobel[1]) an der Ricinölsäure mit gutem Erfolg erprobt worden ist.

Die Erukasäure wird durch Addition von einem Molekül Brom und nachherige Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff in die entsprechende Säure mit dreifacher Bindung, die Behenolsäure, übergeführt. Die Säuren dieser Reihe verwandeln sich beim Lösen in conc. Schwefelsäure durch Anlagerung von einem Molekül Wasser in gesättigte Ketoverbindungen, welche in der für Ketone charakteristischen Weise mit Hydroxylamin unter Bildung von Ketoximen reagieren. Man erhält ein Gemisch von zwei stereoisomeren Ketoximbehensäuren, wie dies in der bekannten Theorie von Hantzsch und Werner vorgesehen ist. Diese Oxime nun bieten durch eine in den letzten Jahren eifrig studierte Reaktion die Möglichkeit, eine Spaltung der Kohlenstoffkette am Ort der doppelten Bindung der Muttersubstanz zu bewirken.

Beckmann hat gezeigt, dass Ketoxime durch verschiedene Agentien eine in ihrem Verlauf noch nicht aufgeklärte Umlagerung in isomere sekundäre Säureamide erleiden. Da, wie Hantzsch und Werner experimentell nachgewiesen haben, aus stereoisomeren Oximen zwei strukturverschiedene Amide entstehen, so nimmt Hantzsch an, dass bei der Umlagerung das dem Oximhydroxyl benachbarte Radikal an den Stickstoff tritt.



Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erleiden diese Säureamide die gewöhnliche Spaltung zwischen den Gruppen C O und N H, sodass das dem Oximhydroxyl benachbarte

[1]) Inaug. Diss. Rostock 1895.

Radikal in Form eines primären Amins abgespalten wird. Aus den Spaltungsprodukten lässt sich dann, wie unten gezeigt werden soll, ein Schluss auf den Ort des durch Wasseraddition an die Behenolsäure entstandenen Komplexes — $CO.CH_2$ — und mittelbar der dreifachen Bindung der ungesättigten Säuren ziehen.

Eine schematische Darstellung der Reaktionsfolge wird das Verständnis der Methode erleichtern.

1. $R.CH=CH.R'$
2. $R.C\equiv C.R'$
3. $R.CO.CH_2.R'$
4. $R.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_2.R'$ und $R.\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.CH_2.R'$
5. $R.\underset{\underset{NH}{\diagdown\ \diagup}}{CO\quad CH_2}.R'$ und $R\quad \underset{\underset{NH}{\diagdown\ \diagup}}{CO.CH_2}.R'$
6. $R.\underset{\underset{OH}{|}}{CO}\quad \underset{\underset{HNH}{|}}{CH_2}.R'$ und $R\quad \underset{\underset{OH}{|}}{CO.CH_2}.R'$

Hantzsch und Miolatti haben diese Umlagerung der Ketoxime zur Bestimmung ihrer Konfiguration benutzt. Den Einwand, dass eine in ihrem Verlaufe völlig unaufgeklärte Reaktion zur Lösung von Konstitutionsfragen nicht zulässig sei, wie ihn V. Meyer und von Miller erhoben haben, widerlegt Hantzsch [1]) mit folgenden Worten: »Dass die intramolekularen Reaktionen der Oxime (Nitrilbildung der Synaldoxime, Umlagerung der stereoisomeren Ketoxime in strukturidentische Säureanilide) nur durch unsere Auffassung befriedigend erklärt werden, würde ich nicht nochmals ausführen, wenn sich nicht V. Meyer [2]) nochmals gegen meine Deutung der Beckmannschen Reaktion gewandt, und wenn nicht diese Auffassung auch von anderer Seite, z. B. W. von

[1]) Ber. 26,15.

[2]) Ber. 24,4229.

Miller[1]), geteilt zu werden schiene. Die Deutung des Einwandes, dass »die Beckmannsche Umlagerung in diesem Sinne verwerten zu wollen bedenklich erscheint, da der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion völlig in Dunkel gehüllt ist,« dürfte man nach folgender Überlegung beurteilen. Bei der überwiegenden Mehrzahl aller chemischen Prozesse ist die Dynamik des Vorganges, die Natur der Zwischenphasen u. s. w. gänzlich unbekannt; man kennt den Anfangs- und Endzustand und formuliert auf Grund beider. So ist z. B. der Prozess der Esterbildung aus Säure und Alkohol, bei dem doch höchst wahrscheinlich Zwischenprodukte anzunehmen sind:

$$CH_3 . COOH + HO . C_2H_5 = \left[\begin{matrix} & OH \\ CH_3 . & COH \\ & OC_2H_5 \end{matrix}\right] = CH_3 . COOC_2H_5 + H_2O,$$

so ist der Prozess der Esterspaltung durch katalysierende Säuren von diesem Standpunkte aus noch völlig dunkel; trotzdem kann er von anderem Gesichtspunkte aus als einer der beststudierten und für theoretische Fragen wichtigsten angesehen werden. Ganz ähnlich steht es mit der Umlagerung der Oxime in Säureanilide. Gleichviel ob die Dynamik der Umlagerung, die Natur der Zwischenprodukte völlig bekannt ist oder nicht, Anfangs- und Endzustand der Molekel ist genau bekannt; man darf diese Reaktionen daher vom stereochemischen Standpunkt aus mit vollem Rechte als Konfigurationsbestimmung verwerten, da Beobachtung und Theorie hier völlig übereinstimmen.«

Die Umlagerung verläuft an den von der Eruka- und Ölsäure abgeleiteten Ketoximverbindungen in durchaus glatter und quantitativer Weise, sodass sich schon hierin eine Gewähr für ihre Brauchbarkeit zur Konstitutionsbestimmung darbietet.

Baruch erhielt an Spaltungsprodukten

---

[1]) Ber. 25,2027.

1. n-Nonylsäure $C_9 H_{18} O_2$
2. n-Oktylamin $C_8 H_{17} . N H_2$
3. n-Dodekandikarbonsäure $C_{14} H_{26} O_4$
4. 13-Aminotriskaidekansäure $N H_2 . C_{13} H_{25} O_2$.

Daraus ergaben sich für die beiden strukturisomeren Säureamide die Formeln

1. $C H_3 (C H_2)_7 C O \quad C H_2 (C H_2)_{11} C O_2 H$

$$\overline{|O H \quad H|} N H$$

2. $C H_3 (C H_2)_7 \quad C O (C H_2)_{12} C O_2 H,$

$$H N \overline{|H \quad O H|}$$

und für die Ketoxime unter Beobachtung der oben citierten Hantzschschen Regel über die Stellung des Oximhydroxyls zu dem als Amin abgespaltenen Radikal

1. $C H_3 (C H_2)_7 C (C H_2)_{12} C O_2 H$

$$\| \\ N O H$$

2. $C H_3 (C H_2)_7 C (C H_2)_{12} C O_2 H.$

$$\| \\ H O N$$

Der Ketobehensäure kommt also die Formel $C H_3 (C H_2)_7 C O (C H_2)_{12} C O_2 H$ zu. Aus ihr lässt sich allerdings ein unmittelbarer Schluss auf den Ort der dreifachen Bindung im Molekül der Behenolsäure nicht ziehen, denn die Wasseranlagerung kann sowohl am dreizehnten und vierzehnten, als auch am vierzehnten und fünfzehnten Kohlenstoffatom erfolgt sein, und es bleibt demnach auch bei dieser Methode noch die Wahl zwischen den Formeln

1. $C H_3 (C H_2)_7 C \equiv C (C H_2)_{11} C O_2 H$ und
2. $C H_3 (C H_2)_6 C \equiv C (C H_2)_{12} C O_2 H.$

Bedenkt man aber, dass bei der Oxydation der Behenol- und Erukasäure mittels Salpetersäure nur Pelargon- und Brassylsäure entstehen, eine der Formel 2 entsprechende Spaltung aber nie beobachtet worden ist, so gewinnt Formel 1 einen hohen Grad der Wahrscheinlichkeit. Die sonst noch bei der Kalischmelze der Erukasäure beobachtete

Spaltung in Arachin- und Essigsäure kommt bei dieser Entscheidung nicht mehr in Betracht.

Nachdem durch die Untersuchungen Baruchs in dieser Weise der Ort der dreifachen Bindung in der Behenolsäure sicher bestimmt ist, scheint für die Behenoxylsäure auf Grund ihrer genetischen Beziehungen zur ersteren und des oben mitgeteilten Verhaltens gegen Hydroxylamin, o - Diamine, Brom und Salpetersäure die Formel $CH_3(CH_2)_7 CO CO(CH_2)_{11} CO_2H$ äusserst wahrscheinlich zu sein.

Ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. C. Liebermann die Konstitutionsbestimmung der Behenoxylsäure übernommen, einmal, weil hierdurch der interessante Oxydationsprozess der Behenolsäure mittels Salpetersäure völlig aufgeklärt wurde, andererseits aber, um womöglich eines der höheren Homologen aus der Klasse der aliphatischen 1,2-Diketone weiterer Untersuchung auf bequeme Weise zugänglich zu machen.

Bei der Ortsbestimmung der beiden Ketogruppen im Molekül der Behenoxylsäure habe ich mich ebenfalls der Methode von Holt-Baruch bedient, die sich in diesem Falle insofern vereinfacht, als die Ketoverbindung bereits vorhanden ist, und deshalb auch unmittelbar nur eine Deutung der experimentellen Ergebnisse zulässt.

Ich will hier kurz zusammenfassend anführen, dass nur die einmal oximierte Behenoxylsäure sich zur Umlagerung in ein Säureamid geeignet erwies. Über die Zahl der nach Hantzsch - Werner hier möglichen Isomeriefälle, sowie über die Konstitution der wirklich auftretenden Ketoximverbindungen wird an anderer Stelle eingehend berichtet werden. Hier genügt es, mitzuteilen, dass bei der hydrolytischen Spaltung des aus der Ketoximverbindung durch Beckmannsche Umlagerung entstehenden Säureamides Brassylsäure und Pelargonsäure auftreten, während der gesamte Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten wird. Das betreffende Amid war also ein acyliertes. Es bleibt die Frage offen, welchem Acyle die Oximhydroxyl-

gruppe zugewendet war. Doch ist dies ohne Belang; denn, wie das folgende Schema zeigt, resultiert schliesslich in beiden Fällen nur eine Säure, die 13,14-Diketobehensäure.

1. $CH_3(CH_2)_7CO \rightarrow$
$NH.CO(CH_2)_{11}CO_2H$

2. $CO_2H(CH_2)_{11}CO \rightarrow$
$NH.CO(CH_2)_7CO_2H$

$\rightarrow CH_3(CH_2)_7CCO(CH_2)_{11}CO_2H$ (NOH)
$\rightarrow CO_2H(CH_2)_{11}CCO(CH_2)_7CH_3$ (NOH) $\rightarrow$

$\rightarrow CH_3(CH_2)_7COCO(CH_2)_{11}CO_2H$

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass sämtliche im Folgenden beschriebene Körper sich durch Schwerverbrennlichkeit auszeichnen und nur bei Anwendung von Bleichromat stimmende Analysenzahlen ergaben.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 13,14-Dibrombehensäure.

$C_{22} H_{42} Br_2 O_2$

Die Darstellung der Dibrombehensäure aus Erukasäure[1]) erfolgte nach dem von Holt[2]) modifizierten Ottoschen[3]) Verfahren.

500 g Erukasäure werden mit 5 l Wasser in einem Achtliterkolben übergossen und allmählich unter tüchtigem Umschütteln 237 g Brom zugegeben. Sobald die deutliche Bromabsorption aufhört, führt man die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade auf 60° zu Ende. Das halbfeste, weisse Bromprodukt wird zur völligen Entfernung überschüssigen Halogens mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen und in demselben Kolben gleich auf Behenolsäure weiter verarbeitet.

Darstellung der Behenolsäure.

$C_{22} H_{40} O_2$

Die Behenolsäure wurde nach dem von Holt[4]) modifizierten Grossmannschen[5]) Verfahren dargestellt.

[1]) von d. chem. Fabr. A. F. Kahlbaum in Berlin.
[2]) Holt, Inauguraldiss. Rostock 1892.
[3]) Ann. Chem. Ph. 135,226.
[4]) loc. cit.
[4]) Inaug.-Diss. Leipzig 1890.

Die Dibrombehensäure wird mit der doppelten Menge Ätzkali und der fünffachen Menge 93prozentigen Alkohols neun Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wird dann abdestilliert, die Seife in Wasser gelöst, und die noch heisse Lösung in einer geräumigen Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Die Behenolsäure scheidet sich als Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, das zu einem hellbraunen Kuchen erstarrt, aus dem man durch einmaliges Umkrystallisieren aus 93prozentigem Alkohol die reine, bei 58 ° schmelzende Säure in weissen Nadeln erhält. Ausbeute 85 Prozent der angewendeten Erukasäure.

Darstellung der 13,14-Diketobehensäure (Behenoxylsäure).

$C_{22} H_{40} O_4$

Haussknecht [1]) verfuhr bei der Oxydation der Behenolsäure in der Weise, dass er rote, rauchende Salpetersäure auf die geschmolzene Säure tropfen liess. Das weiche, halbkörnige Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser gewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich die Diketosäure in gelben Blättchen aus, die bei 90 bis 91 ° schmolzen. Bei aller Vorsicht konnte Haussknecht jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Prozent der angewendeten Behenolsäure an Behenoxylsäure erhalten.

Die so dargestellte Säure ist noch nicht rein. Sie enthält Arachinsäure. Ein reines Produkt hat später von Grossmann [2]) dargestellt, der im wesentlichen nach der Haussknechtschen Vorschrift arbeitete, eine ebenso ungenügende Ausbeute erzielte, und durch Ausziehen der aus Alkohol umkrystallisierten Säure mit Ligroïn ein Präparat vom Schmelzpunkt 93,5 ° erhielt.

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1869, pag. 25.

[2]) loc. cit.

Ich habe mich bemüht, die wenig befriedigende Ausbeute an Behenoxylsäure durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen zu erhöhen. Es hat sich ergeben, dass eine abgeblasene Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 die besten Ausbeuten an Diketosäure giebt, während stärkere Säure eine fast völlige Spaltung in Pelargon- und Brassylsäure bewirkt, schwächere einen grossen Teil der Behenolsäure unverändert lässt.

Zwei bis drei Gramm Behenolsäure werden in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt mit Salpetersäure (1,45) bis zur breiigen Konsistenz durchfeuchtet. Der Kolben wird dann über einer kleinen Flamme vorsichtig so lange erhitzt, bis die Oxydation explosionsartig unter Entwickelung grosser Mengen roter Dämpfe eintritt. Man kühlt dann sofort unter der Wasserleitung, wobei die braune Flüssigkeit zur einer gelben, halbfesten Masse erstarrt. Dieses Produkt wird mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure mehreremals ausgeknetet, zwei- bis dreimal aus 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert und auf Porzellan getrocknet.

Die trockene Krystallmasse wird dann zweimal hintereinander mit etwas Ligroïn erwärmt, nach dem Erkalten filtriert und getrocknet und noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich die Behenoxylsäure als schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 95 °, die mit Ausnahme von Ligroïn in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich sind.

Analyse:

I. 0,1827 g Substanz gaben 0,1862 g H_2O
und 0,4825 g CO_2

II. 0,1970 g Substanz gaben 0,1932 g H_2O
und 0,5170 g CO_2

	Berechn. f. $C_{22}H_{40}O_4$	Gefunden	
Prozente C	71,74	72,03	71,57
» H	10,87	11,32	10,90

Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren 15 bis 18 Prozent der angewendeten Behenolsäure. Es ist un-

bedingt erforderlich, mit den oben angegebenen geringen Mengen zu arbeiten; doch gelingt es bei einiger Übung, auf diese Weise in kurzer Zeit grössere Mengen Behenolsäure in Diketosäure überzuführen.

Die Behenoxylsäure addiert in Chloroform gelöst kein Brom; sie löst sich beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid mit intensiv gelber Farbe, scheidet sich aber aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) im Rohr auf 100° erfährt sie auch nach vier Stunden keine Veränderung.

Interessant ist das Verhalten der Lösungen der Säure gegen Sonnenlicht; doch soll diese Reaktion an späterer Stelle eingehend besprochen werden.

Ihre Ketonnatur verrät die Behenoxylsäure durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin. Auch mit Phenylhydrazin und Hydrazin reagiert sie leicht unter Bildung stickstoffhaltiger Verbindungen, die indessen nicht weiter untersucht worden sind. Mit o-Phenylendiamin kondensiert sie sich zu einer Chinoxalinbase.

13,14-Diketobehensäure und Hydroxylamin.

1. 13,14-Diketoximbehensäure.

$C_8 H_{17} C (N O H) C (N O H) (C H_2)_{11} C O_2 H$

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf Behenoxylsäure in alkoholischer Lösung schon für sich, leichter in Soda- oder Ätzkalilösung ein. Die Diketoximbehensäure bildet sich ziemlich glatt, wenn man zu einer warmen alkoholischen Lösung von 1 Mol. Diketosäure nacheinander eine wässerige Lösung von 3 bis 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol. Ätzkali bringt und die Flüssigkeit dann eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Das beim Erkalten oft gelatinös gerinnende Reaktionsprodukt wird mit viel Wasser verdünnt, wobei ein Teil des Kaliumsalzes ausfällt, und unter möglichster Vermeidung von

Erwärmung mit einem grossen Überschuss verdünnter kalter Salzsäure versetzt. Die Diketoximsäure fällt in weissen Flocken aus, welche durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit und auf Thon getrocknet werden.

Dieses in quantitativer Ausbeute entstehende Rohprodukt enthält geringe Mengen Ketoketoximbehensäure, die durch Einwirkung von nur 1 Mol. Hydroxylamin auf die Diketosäure entstanden ist, und deren Bildung auch durch mehrstündiges Kochen mit einem grossen Überschuss von Hydroxylamin nicht umgangen werden kann.

Man trennt beide Verbindungen durch ein- bis zweimaliges Ausziehen mit warmem Benzol, in dem die Diketoximsäure kaum löslich ist, und krystallisiert letztere dann noch einige Male aus 95prozentigem Alkohol. Sie bildet weisse verfilzte Nädelchen, die bei 144 bis 145° schmelzen, mit Ausnahme von Ligroïn und Benzol sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Äther relativ schwer lösen.

Analyse der bei 80° getrockneten Substanz.

I. 0,2115 g Substanz gaben 0,2060 g H_2O
und 0,5175 g CO_2

II. 0,2426 g Substanz gaben 15,4 ccm N
bei 18° und 752,5 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{42}N_2O_4$	I.	II.
Prozente C	66,33	66,73	—
H	10,55	10,82	—
N	7,04	—	7,29

Die Diketoximbehensäure ist in verdünnten Alkalien leicht löslich und wird aus ihnen durch Säuren unverändert ausgefällt. Ihre mit Ammoniak genau neutralisierte wässerig-alkoholische Lösung giebt mit Bariumchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse, mit Kupfersulfat schmutzig grüne, mit Eisenchlorid rotbraune Fällungen.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet die Säure unter Rückbildung der Diketosäure Hydroxylamin ab, das man im Filtrat mit Fehlingscher Lösung nachweisen

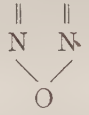
kann. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° scheinen neben dieser Spaltung noch kompliziertere Reaktionen — vielleicht eine intermediäre Beckmannsche Umlagerung — zu verlaufen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Diketoximbehensäure unter Erwärmung auf und scheidet sich beim Eingiessen der Lösung in Wasser unverändert wieder aus. Auch ein Erwärmen der Schwefelsäurelösung auf 60° erträgt die Verbindung noch ohne grössere Veränderung, während bei 100° nach einiger Zeit harzige, in Wasser teils lösliche, teils unlösliche Produkte resultieren, deren weitere Verarbeitung erfolglos war. Eine Beckmannsche Umlagerung der Säure, wie sie Baruch bei der Ketoximbehensäure und -Stearinsäure erzielte, lässt sich auf diesem Wege nicht erreichen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Diketoximbehensäure ist von mir quantitativ nicht studiert worden, da die Verbindung eine so einfache Umlagerung, wie sie zum Zwecke der weiteren Untersuchung erwünscht war, nicht gab. Wenn man zu dem in absolutem Äther suspendierten, fein gepulverten Dioxim allmählich drei Moleküle Phosphorpentachlorid gab, so entstand eine klare Lösung, die in kaltes Wasser gegossen, bis zur Entfernung der sauren Reaktion gewaschen und dann zur Trockene verdampft wurde. Aus der hinterbleibenden weissen Masse konnte bisher ein einheitlicher Körper mit Sicherheit nicht isoliert werden. Das Produkt spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure noch Hydroxylamin ab, aber bedeutend leichter als die Diketoximsäure selbst. Es ist möglich, dass nur eine Oximgruppe umgelagert worden ist, während die andere durch ihre räumliche Anordnung zu dieser Reaktion nicht mehr befähigt ist.

Jedenfalls dürfte sich ein eingehenderes Studium dieser Frage empfehlen, da es vielleicht interessante Aufschlüsse über die Beckmannsche Umlagerung aliphatischer Glyoxime geben würde, über die genaueres bisher in der Litteratur nicht aufzufinden ist.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Diketoximbehensäure nicht wie die Benzildioxime beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf hohe Temperaturen unter Abspaltung von Wasser einen Furazanring —C—C— bildet. Bei vier-



stündigem Erhitzen auf 250° trat völlige Zersetzung des Moleküls ein, indem das Wasser anscheinend so wirkt wie Säuren.

Silbersalz der 13,14-Diketoximbehensäure.

$C_{22} H_{41} N_2 O_4 Ag$

Dieses Salz wird aus der mit Ammoniak genau neutralisierten, wässerigalkoholischen Lösung der Säure als weisse, lichtunbeständige Flocken gefällt, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind.

Analyse.

0,1998 g Substanz gaben 0,0434 g Ag

	Ber. f. $C_{22} H_{41} N_2 O_4 Ag$	Gefd.
Prozente Ag	21,36	21,72

Diacetyl-13,14-Diketoximbehensäure.

$C_{22} H_{40} N_2 O_4 (C_2 H_3 O)_2$

Diketoximbehensäure wird mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid einen Augenblick aufgekocht. Die auf Zusatz von Wasser sich nach einiger Zeit als Öl ausscheidende Diacetylverbindung wird mit Äther aufgenommen, dieser mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Die Säure hinterbleibt als farbloses Öl. Sie wurde bei 60° getrocknet.

Analyse.

I. 0,2968 g Substanz gaben 0,2418 g $H_2 O$
und 0,6430 g $C O_2$

II. 0,1785 g Substanz gaben 10 ccm N bei 18° und 756,4 mm.

	Ber. f. $C_{26} H_{46} N_2 O_6$	I.	II.
Prozente C	64,73	65,00	—
» H	9,54	9,96	—
» N	5,81	—	6,46

Beim Stehen mit wässerigem Kali wird die Säure zu Diketoximbehensäure zurückverseift.

2. Ketoketoximbehensäure.

$C_8 H_{17} C O C (N O H) (C H_2)_{11} C O_2 H$ oder
$C_8 H_{17} C (N O H) C O (C H_2)_{11} C O_2 H$

Die einfach oximierte Diketobehensäure wird durch einstündiges Erwärmen von 1 Mol. Diketosäure mit 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 3 Mol. Ätzkali in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus der so erhaltenen intensiv gelben Lösung des Kaliumsalzes der Säure macht man diese selbst durch Versetzen mit überschüssiger kalter Salzsäure frei. Es empfiehlt sich, die Verhältnisse so zu wählen, dass ein geringer Teil unveränderter Diketosäure zurückbleibt, der sich von der Ketoketoximsäure leicht durch Umkrystallisieren aus Benzol trennen lässt, während bei Anwendung von überschüssigem Hydroxylamin entstehende Diketoximbehensäure nur schwer völlig aus der monoximierten Verbindung zu entfernen ist.

Das aus Benzol erhaltene Rohprodukt wird nochmals aus 95prozentigem Alkohol umkrystallisiert und liefert dann in guter Ausbeute feine verfilzte Nädelchen, die bei 85 bis 86° schmelzen, in Ligroïn unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. Beim Reiben mit dem Platinspatel werden sie stark elektrisch.

Analyse.

I. 0,1872 g Substanz gaben 0,1863 g $H_2 O$
und 0,4697 g $C O_2$

II. 0,1778 g Substanz gaben 0,1717 g $H_2 O$
und 0,4486 g $C O_2$

III. 0,3912 g Substanz gaben 13,5 ccm N
bei 12° und 756,2 mm.

	Ber. f. $C_{22}H_{41}NO_4$	I.	II.	III.
Prozente C	68,93	68,43	68,81	—
» H	10,70	11,06	10,73	—
» N	3,66	—	—	4,09

In Ätzalkalien löst sich die Ketoketoximsäure mit gelber Farbe, eine charakteristische Reaktion der nur in einer Carbonylgruppe oximierten 1,2-Diketone. Aus der mit Ammoniak neutralisierten wässerigalkoholischen Lösung der Säure fällen Bariumchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse, Kupfersulfat hellgrüne, Eisenchlorid dunkelbraune Niederschläge.

Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung geht das Monoxim in das Dioxim über. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es in Diketosäure und Hydroxylamin und zwar leichter als die zweifach oximierte Verbindung. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie letztere.

Durch Phosphorpentachlorid erleidet die Ketoketoximsäure in absolut ätherischer Lösung die Beckmannsche Umlagerung in ein strukturisomeres sekundäres Amid. Gelegentlich der Besprechung dieser Reaktion sollen auch Angaben über die räumliche Lagerung der Oximhydroxylgruppe unserer Verbindung gemacht werden.

Das

Silbersalz der Ketoketoximbehensäure

$C_{22}H_{40}NO_4Ag$

fällt aus der mit Ammoniak genau neutralisierten wässerigalkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat in weissen, lichtbeständigen Flocken, die, wie die Säure selbst, elektrische Eigenschaften haben.

Analyse.

0,2895 g Substanz gaben 0,0635 g Ag

	Ber. f. $C_{22}H_{40}NO_4Ag$	Gefd.
Prozente Ag	21,98	21,93.

Ketoketoximbehensäure und Phosphorpentachlorid.

Pelargon-Brassylamid.

$C_8 H_{17} CONH CO(CH_2)_{11} CO_2 H$

Die als Beckmannsche Umlagerung bekannte intramolekulare Umlagerung der Oxime in isomere Säureamide ist in neuerer Zeit zur Konfigurationsbestimmung bei stereoisomeren Oximen von Hantzsch u. a. mit gutem Erfolg benutzt worden. Auch Baruch und Goldsobel haben sich dieser Methode gelegentlich ihrer Untersuchungen über Eruka- und Öl- resp. Ricinölsäure bedient. Die Umlagerung geschah bei der von den ersteren abgeleiteten Ketoximbehen- und -Stearinsäure so, dass die trockene Substanz in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und einige Zeit auf 100° erwärmt wurde, wobei sie sich in die isomeren Amide umlagerten, die beim Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser ausfielen.

Dagegen erwies sich diese Methode bei der aus der Ricinölsäure dargestellten Ketoximoxystearinsäure als ganz ungeeignet; es traten Abspaltung von Hydroxylamin und verschiedene Nebenreaktionen ein, welche die Erlangung eines zur weiteren Verarbeitung geeigneten Produktes verhinderten. Von allen bisher zur Umlagerung verwendeten Reagentien wie Essigsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd, Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung, Phosphorpentachlorid, lieferte nur das letztere ein Reaktionsprodukt, aus dem sich zwar das betreffende Säureamid nicht isolieren liess, das aber doch wenigstens seinen gesamten Stickstoff in einer anderen Form als Hydroxylamin enthielt.

Auch die Ketoketoximbehensäure giebt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, wie bereits oben mitgeteilt wurde, nur harzige, nicht zu charakterisierende Produkte. Dagegen erwies sich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die absolut ätherische Lösung der Verbindung als zu einer relativ glatten Umlagerung in das Säureamid geeignet. Dieses konnte aus dem Reaktionsprodukt isoliert

werden, wenn auch nur in geringer Menge, da neben der Umlagerung gleichzeitig eine teilweise Spaltung des Umlagerungsproduktes erfolgt, die wohl eine Folge der hydrolysierenden Wirkung der nascierenden Salzsäure ist, und, wie Hantzsch gefunden hat, bei niederen Oximverbindungen sich oft auf die ganze Menge des Amides erstreckt.

Die Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt.

Zu einer Lösung von ca. 4 g Ketoketoximbehensäure in absolutem Äther werden unter guter Kühlung 3 Mol. Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen gebracht. Der Chlorphosphor löst sich zum grössten Teile unter Salzsäureentwickelung. Nach einigen Minuten wird die Lösung von dem nicht in Reaktion getretenen Pentachlorid in kaltes Wasser gegossen und so lange gewaschen, bis sämtliche Salz- und Phosphorsäure entfernt ist. Das Waschwasser zeigt keine Hydroxylaminreaktion, d. h. es ist keine Spaltung der Ketoketoximbehensäure in ihre Komponenten eingetreten. Dagegen entwickelt sich aus ihm beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali deutlicher Ammoniakgeruch, und Salzsäure scheidet aus dieser stark eingedampften alkalischen Flüssigkeit geringe Mengen einer Dicarbonsäure, der Brassylsäure, aus. Der grössere Teil der bei dieser sekundären Spaltung auftretenden Brassylsäure und die ganze Pelargonsäure bleiben dagegen im Äther. Um das Umlagerungsprodukt rein zu gewinnen, ist es praktisch, die ätherische Lösung nach Entfernung der Mineralsäuren einige Stunden stehen zu lassen. Das Säureamid scheidet sich dann zum Teil in weissen Flocken ab und kann durch Filtration von der Lösung getrennt werden. Es präsentiert sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95prozentigem Alkohol als ein krystallinisches Pulver, das bei 116° schmilzt, in Äther sehr wenig, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn leicht löslich ist. Auch löst es sich in Sodalösung und Ammoniak. Aus letzterer Lösung kann man die Salze der Schwermetalle als unlösliche Niederschläge fällen. Das des Bariums, Silbers, Bleis, Queck-

silberoxyds ist weiss, des Kupfers hellblau, des Eisenoxyds hellbraun.

Analyse.

I. 0,2016 g Substanz gaben 0,2015 g H_2O
und 0,5065 g CO_2

II. 0,2964 g Substanz gaben 9 ccm N bei 14° und 775,5 mm

		Ber. f. $C_{22}H_{41}NO_4$	I.	II.
Prozente	C	68,93	68,52	—
»	H	10,70	11,10	—
»	N	3,66	—	3,66

Die Verbindung verbrennt selbst mit Bleichromat ziemlich schwer.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet der Körper kein Hydroxylamin ab; dagegen entwickelt das Filtrat beim Übersättigen mit Alkali Ammoniakgeruch. Die nach Abscheiden des reinen Amids zurückbleibende ätherische Lösung enthält neben den Spaltungsprodukten noch einen Teil der unveränderten Verbindung. Sie hinterlässt beim Verdampfen eine halbfeste, weisse Masse, aus der man die Pelargonsäure durch Abpressen auf Thon entfernt. Doch ist die Gewinnung des Amids aus diesem Gemisch langwierig; man erhält es ganz rein erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus 95prozentigem Alkohol.

Das

Silbersalz des Pelargon-Brassylamids
$C_{22}H_{40}NO_4Ag$

fällt in Form weisser Flocken auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak gerade neutralisierten wässerig-alkoholischen Lösung der Säure.

Analyse.

0,1750 g Substanz gaben 0,0382 g Ag

	Ber. f. $C_{22}H_{40}NO_4Ag$	Gefd.
Prozente Ag	21,98	21,83

Hydrolytische Spaltung des Pelargon-Brassylamids.

Da die bei der Umlagerung der Ketoketoximbehensäure resultierende ätherische Lösung neben dem Säureamid nur noch dessen Spaltungsprodukte enthält, so ist es praktischer, das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende weisse, halbfeste Verbindungsgemisch direkt der Spaltung mittels Salzsäure zu unterwerfen, ohne erst eine mit grossen Verlusten verbundene Reindarstellung des Amids zu bewirken. Es wurden daher je zwei Gramm des Umlagerungsproduktes mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vier Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, das beim Öffnen keinen Druck zeigte, bestand aus einer schwärzlichen, harzigen Masse und einer sauren Flüssigkeit mit krystallinischen Ausscheidungen.

Vor der Mitteilung der weiteren Verarbeitung des Reaktionsproduktes muss an dieser Stelle eine Übersicht über die aus dem Umlagerungsprodukte der Ketoketoximbehensäure nach der Theorie von Hantzsch-Werner zu erwartenden Spaltungsprodukte gegeben werden.

Nach dieser Theorie könnte unsere Oximverbindung in folgenden vier Konfigurationen auftreten.

1. $C_8H_{17}C(=NOH)CO(CH_2)_{11}CO_2H$

1a. $C_8H_{17}C(=HON)CO(CH_2)_{11}CO_2H$

2. $C_8H_{17}COC(=HON)(CH_2)_{11}CO_2H$

2a. $C_8H_{17}COC(=NOH)(CH_2)_{11}CO_2H$

Welche dieser Formen nach den bisherigen thatsächlichen Erfahrungen zu erwarten war, wird später erörtert

werden. Die Umlagerungsprodukte obiger Verbindungen müssen nach der Hantzschschen Regel folgende sein.

1. $C_8H_{17}CO|NH|CO(CH_2)_{11}CO_2H$.
1a. $C_8H_{17}NH|CO|CO(CH_2)_{11}CO_2H$.
2. $C_8H_{17}CO|NH|CO(CH_2)_{11}CO_2H$.
2a. $C_8H_{17}CO|CO|NH(CH_2)_{11}CO_2H$.

Es war also nach der am Orte der Striche stets zwischen den Gruppen —CO— und —NH— eintretenden Spaltung der Amide auf nachgenannte Verbindungen zu fahnden.

1. n-Nonylsäure (Pelargonsäure) $C_9H_{18}O_2$
2. n-Undekandikarbonsäure (Brassylsäure) $C_{13}H_{24}O_4$
3. Ammoniak NH_3
4. n-Oktylamin $C_8H_{17}.NH_2$.
5. 12-Amino-Dodekansäure $NH_2(CH_2)_{11}CO_2H$.
6. 2-Ketodecylsäure $CH_3(CH_2)_7COCO_2H$.
7. 2-Ketododekandikarbonsäure
$CO_2H(CH_2)_{11}COCO_2H$.

Das Reaktionsprodukt der Spaltung wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei sich in der Vorlage ein auf dem Wasser schwimmendes Öl sammelte, das mit Äther aufgenommen, einige Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers einige Stunden bei 50° getrocknet wurde.

Analyse.

0,1261 g Substanz gaben 0,1382 g H_2O
und 0,3174 g CO_2

	Ber. f. $C_9H_{18}O_2$	Gefd.
Prozente C	68,35	68,65
H	11,39	12,17

Sie stimmt für die von Pless[1]) im flüchtigen Öl von Pelargonium roseum aufgefundene und von Zincke und Franchimont[2]) synthetisch aus dem Cyanid des Oktylalkohols erhaltene

n-Nonylsäure (Pelargonsäure) $C_9H_{18}O_2$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 59,54.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 164,333.

Das schwach riechende Öl erstarrt in der Kälte zu einer blätterigen Masse, die bei 12 ° schmilzt. Das

Pelargonsaure Barium $(C_9 H_{17} O_2)_2 Ba$

wurde durch Kochen der Säure mit verdünntem Barytwasser dargestellt, wobei es in Lösung geht, während man den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure fällen und durch Filtrieren der heissen Lösung entfernen kann. Das pelargonsaure Barium scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung in atlasglänzenden Blättchen aus.

Analyse.

0,2625 g Substanz gaben 0,1355 g $Ba S O_4$

	Ber. f. $C_{18} H_{34} O_4 Ba$	Gefd.
Prozente Ba	30,36	30,37

Der Rückstand im Destillierkolben wird mit Natronlauge übersättigt und nochmals im Dampfstrome destilliert. Man bedient sich diesmal, um übergehende Basen aufzufangen, einer Vorlage mit verdünnter Salzsäure. Sobald das übergehende Wasser nicht mehr alkalisch reagiert — was nach kurzer Zeit eintritt —, wird die Destillation unterbrochen und die salzsaure Lösung zur Trockene verdampft. Der weisse Rückstand entwickelt beim Übergiessen mit Natronlauge ein Gas von rein ammoniakalischem Geruch. Dampft man die weisse Krystallmasse mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid fast zur Trockene und nimmt mit absolutem Alkohol auf, so hinterbleibt eine citronengelbe Krystallmasse, die sich als

Platinsalmiak $(N H_4)_2 Pt Cl_6$

erweist.

Analyse.

0,2900 g Substanz gaben 0,1260 g Pt

	Ber. f. $N_2 H_8 Pt Cl_6$	Gefd.
Prozente Pt	43,92	43,45

Die nach dem Abtreiben der Base im Kolben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wird noch heiss von un-

gelösten Harzen filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein grauer, flockiger Niederschlag, der filtriert und einige Male mit viel Wasser ausgekocht wird. Es hinterbleiben geringe Mengen harziger Körper, während sich die Hauptmenge aus dem Filtrat in weissen Flocken abscheidet, die in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in sehr verdünntem Alkohol löslich sind und aus diesem in schönen Nadeln krystallisieren, die bei 112° schmelzen und mit der von Haussknecht [1]) und später von von Grossmann [2]) bei der Oxydation der Behenolsäure mit Salpetersäure erhaltenen

n-Undekandikarbonsäure (Brassylsäure)

$$C O_2 H (C H_2)_{11} C O_2 H$$

identisch sind.

Analyse.

0,1828 g Substanz gaben 0,4267 g $C O_2$
und 0,1677 g $H_2 O$

	Ber. f. $C_{13} H_{24} O_4$	Gefd.
Prozente C	63,93	63,66
» H	9,84	10,19

Das

Silbersalz der Brassylsäure

$$C_{13} H_{22} O_4 Ag_2$$

fällt als weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der mit Ammoniak neutralisierten wässerigen Lösung der Säure.

Analyse.

0,2040 g Substanz gaben 0,0958 g Ag

	Ber. f. $C_{13} H_{22} O_4 Ag_2$	Gefd.
Prozente Ag	47,07	46,96

Um etwa in den von der alkalischen Lösung filtrierten Harzen enthaltene Ketosäuren nicht zu übersehen, wurde eine

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

Probe derselben längere Zeit mit einer alkoholischen alkalischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. Die nach dem Verdünnen und Ansäuern ausfallenden schwarzen Produkte zeigten aber nicht den geringsten Stickstoffgehalt.

Es erübrigte nun noch, eine etwa vorhandene Aminosäure zu isolieren. Diese konnte sich nur noch als salzsaures Salz in dem Filtrat der Brassylsäure neben Kochsalz befinden. Die saure Lösung wurde daher zur Staubtrockene eingedampft und dann eine Stunde lang mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Der heiss filtrierte Alkohol hinterliess beim Abdampfen keinen Rückstand.

Es schien somit der gesamte Stickstoff des Amids in Form von Ammoniak abgespalten zu werden. Da seine quantitative Bestimmung gleichzeitig über die etwaige Anwesenheit der theoretisch möglichen Ketosäuren entscheiden musste, so wurde sie in der That am reinen Amid durchgeführt.

0,49 g des letzteren wurden mit 5 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vier Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt dann mit überschüssiger Kalilauge gekocht, und die übergehenden Dämpfe in 35 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure aufgefangen. Nach einstündigem Kochen wurde der Versuch unterbrochen, und die unveränderte Schwefelsäure mit einer Kalilauge zurücktitriert, von der 1 ccm äquivalent 1,03 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure war.

Angewendet	35 ccm $^1/_{10}$-N-Säure	
Verbrauch an Kali 23,1 ccm =	23,8 »	»
1 ccm $^1/_{10}$-N-Säure entspricht	0,0017 g	NH_3 oder
	0,0128 g	$C_8H_{17}NH_2$
11,2 » » »	0,0190 g	NH_3 oder
	0,1434 g	$C_8H_{17}NH_2$

Berechnet man hieraus den Stickstoffgehalt des Amides, so ergiebt sich

	Ber. f. $C_{22}H_{41}NO_4$	Gefd.
Prozente N	3,66	3,20

Um zu beweisen, dass die übergegangene Base in der That reines Ammoniak sei, wurde die titrierte Flüssigkeit

nochmals mit Kalilauge gekocht und die Dämpfe diesmal in verdünnte Salzsäure geleitet. Die salzsaure Lösung wurde dann mit überschüssigem Platinchlorid fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und das in dunkelgelben Krystallen abgeschiedene Platinsalz mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach fünfstündigem Trocknen bei 130° ergab die Substanz folgende Zahlen.

Analyse.

0,1743 g Substanz gaben 0,0763 g Pt

	Ber. f. $N_2 H_8 Pt Cl_6$	Gefd.
Prozente Pt	43,92	43,78

Danach unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass das aus der Ketoketoximbehensäure durch Beckmannsche Umlagerung entstehende Säureamid bei der hydrolytischen Spaltung lediglich Pelargon-, Brassylsäure und Ammoniak liefert.

Aus diesem Ergebnis folgt für die Konstitution des Umlagerungsproduktes, dass sein Stickstoff beiderseits an den Rest der Pelargon- und Brassylsäure gebunden ist; seine Formel ist $CH_3(CH_2)_7 CONH CO(CH_2)_{11} CO_2 H$.

Das Oxim, durch dessen Umlagerung das Amid entstanden ist, kann, wenn man der Hantzschschen Regel folgend annimmt, dass das Hydroxyl seinen Platz mit dem benachbarten Rest vertauscht, in folgenden Konfigurationen auftreten:

1. $CH_3(CH_2)_7 C(=NOH) CO(CH_2)_{11} CO_2 H$

2. $CH_3(CH_2)_7 CO C(=HON)(CH_2)_{11} CO_2 H$

Eine Entscheidung darüber, welche dieser Formen wir in der Ketoketoximbehensäure vor uns haben, lässt die Spaltung des Amids nicht zu; jedenfalls aber schliesst sie jede andere nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie mögliche Konfiguration aus.

Dieses Ergebnis ist eine teilweise Bestätigung der von Hantzsch auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials aufgestellten Regeln über die Existenzfähigkeit der verschiedenen sterischen Formen aliphatischer Ketoxime. Die Untersuchungen des genannten Forschers über den Einfluss der den Ketokohlenstoff sättigenden Reste R und R′

$$\begin{array}{c} R \,.\, C \,.\, R' \\ \| \\ N \\ O\,H \end{array}$$

haben zur Erkenntnis folgender Regelmässigkeiten geführt.

1. Trägt der Ketokohlenstoff des Oxims ein Alkyl und einen anderen Rest, so existiert das Oxim nur in der dem Alkyl abgewendeten Konfiguration

$$\begin{array}{c} A \,.\, C \,.\, R \\ \| \\ N\,O\,H \end{array}$$

2. Sind beide Valenzen des Ketokohlenstoffes durch Alkyl gesättigt, so treten beide Konfigurationen neben einander auf; und zwar ist diejenige Form die begünstigtere, bei der das Hydroxyl dem höheren Alkyl zugewendet, die Methylgruppe also möglichst weit von ihm entfernt ist.

$$\begin{array}{c} C_n\,H_{2\,n\,+\,1} \,.\, C \,.\, C_m\,H_{2\,m\,+\,1} \qquad m > n \\ \| \\ N\,O\,H \end{array}$$ begünstigt.

Überhaupt hat sich gezeigt, dass die Methylgruppe am stärksten abstossend auf das Oximhydroxyl wirkt.

Dem ersten dieser Sätze scheinen die Ergebnisse der Baruchschen und Goldsobelschen Arbeiten zu widersprechen, denn beide haben die Ketoximbehensäure, -Stearinsäure, -Oxystearinsäure — also Oxime der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} A \,.\, C \,.\, R \\ \| \\ N \\ O\,H \end{array}$$

— unzweifelhaft in zwei sterischen Formen erhalten. Wenn man aber in Erwägung zieht, dass durch die starke Anhäufung von CH_2-Gruppen in den Resten $-(CH_2)_{12}\,CO_2H$

und $-(CH_2)_8 CO_2 H$ die Carboxylgruppe von dem Oximhydroxyl sehr weit entfernt wird, so liegt der Gedanke nahe, dass sie keinen Einfluss mehr auf dasselbe ausübt, und dass diese Reste ganz wie lange Alkyle wirken, vielleicht wegen der das Methyl ersetzenden Carboxylgruppe in geringerem Masse abstossend auf das Hydroxyl als wirkliche Alkyle mit gleich grosser Zahl von Kohlenstoffatomen.

Ebenso wird man in der Ketoketoximbehensäure den Rest $-(CH_2)_{11} CO_2 H$ als Alkyl auffassen dürfen, und kann dann nach den bisherigen Erfahrungen nur das Auftreten der Formen mit dem der Carbonylgruppe zugewendeten Hydroxyl erwarten.

Eine Entscheidung zu Gunsten einer dieser beiden der Spaltung nach gleichberechtigten Verbindungen lässt sich auf Grund der Hantzschschen Regeln nicht treffen. Dass die Ketoketoximbehensäure ein Gemisch beider sei, ist nicht wohl anzunehmen, da ihr Schmelzpunkt durchaus scharf und unveränderlich ist.

Für die Aufstellung der Konstitutionsformel der Behenoxylsäure ist die Frage nach der genaueren Konstitution der Ketoketoximbehensäure ohne Belang; mag die Oximgruppe am dreizehnten oder vierzehnten Kohlenstoffatom sitzen, für die Diketosäure bleibt nur eine Deutung: sie ist die 13,14-Diketobehensäure.

Wenn ich zum Schluss noch auf die Konfiguration der Diketoximbehensäure kurz eingehe, so möchte ich von vornherein bemerken, dass hier eine Entscheidung zwischen den theoretisch möglichen Formen noch weniger möglich ist als bei der monoximierten Verbindung. Auszuschliessen ist von den vier möglichen Konfigurationen

1. $\begin{matrix} R.C & - & C.R' \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{matrix}$ 2. $\begin{matrix} R.C & - & C.R' \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{matrix}$

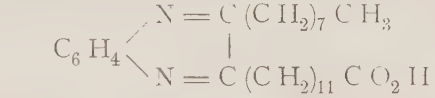
3. $\begin{matrix} R.C & - & C.R' \\ \| & & \| \\ HON & & HON \end{matrix}$ 4. $\begin{matrix} R.C & - & C.R' \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{matrix}$

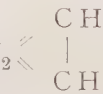
ohne weiteres No. 2, da die Diketoximbehensäure nicht die

geringste Neigung zur Anhydridbildung zeigt, wie dies z. B. bei dem γ-Benzildioxim der Fall ist. Eine Entscheidung zwischen den übrigen Formen treffen zu wollen, würde zu müssigen Spekulationen führen, deren Resultate in Anbetracht der hier durch Eintritt einer zweiten Oximgruppe besonders kompliziert gewordenen Verhältnisse keinerlei Wert hätten. Experimentelle Untersuchungen über ähnlich konstituierte aliphatische 1,2-Dioxime liegen noch nicht vor, obgleich sie interessante Aufschlüsse über die Abhängigkeit der räumlichen Anordnung der Oximgruppen von einander geben dürften.

13,14-Diketobehensäure und o-Phenylendiamin.

Oktyl-Carboxyundecyl-Chinoxalin.



Hinsberg [1]) hat im Jahre 1886 entdeckt, dass Körper, deren Molekül die Gruppe —CO.CO— enthält, sich leicht mit o-Diaminen unter Austritt von 2 Mol. Wasser kondensieren. Er nannte die so entstehenden Verbindungen Chinoxaline. Ihr einfachster Vertreter ist das aus 1 Mol. Glyoxal und 1 Mol. o-Phenylendiamin entstehende Chinoxalin  . Die Chinoxaline sind tertiäre, schwache, einsäurige Basen, deren Salze meist schon durch Wasser zerlegt werden. Ihr Entstehen dient als Diagnose auf o-Diketone und andererseits auf o-Diamine.

Da nach den bisher mitgeteilten Untersuchungen die Behenoxylsäure ein 1,2-Diketon sein soll, so wurde zur Bestätigung ihre Einwirkung auf o-Phenylendiamin untersucht. Das Verfahren war folgendes.

Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Behenoxylsäure wird eine wässerige Lösung von 1 Mol. o-Phenylendiamin-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237,327.

chlorhydrat gefügt und die Flüssigkeit erwärmt, bis die sich anfangs ausscheidenden weissen Flocken völlig in Lösung gegangen sind. Verdünnt man diese nun mit viel Wasser, so scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Salzsäureaktion mehr giebt, filtriert und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen oder auf dem Wasserbade verdampft. Im ersteren Falle hinterbleibt eine weisse, pulverige Masse, im letzteren ein Öl, das bei längerem Stehen, schneller bei Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Körper enthält Stickstoff, aber kein Chlor und ist die freie Base, deren vielleicht zuerst entstehendes Chlorhydrat beim Waschen mit Wasser zersetzt worden ist.

Dass der basische Charakter der Verbindung — die dazu noch gleichzeitig Säure ist — äusserst gering ist, ergiebt sich schon daraus, dass sie sich in wässeriger Salzsäure nicht löst. Man kann ihr Chlorhydrat nur durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung erhalten.

Sie ist in Wasser und Ligroïn nicht löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln kommt sie leicht ölig heraus. Sie schmilzt bei 45 °. Als Säure löst sie sich auch in verdünnter Sodalösung und scheidet sich daraus auf Zusatz von Salzsäure unverändert ab. Ihre mit Ammoniak neutralisierte wässerigalkoholische Lösung wird durch Lösungen der Metalle gefällt. Das Barium - Silber - Blei - Quecksilberoxydsalz sind weisse, das Kupfersalz blaue, das Eisenoxydsalz hellbraune Niederschläge, die sich in Alkohol und auch in viel Wasser lösen.

Analyse.

I. 0,1750 g Substanz gaben 0,1620 g H_2O
und 0,4885 g CO_2

II. 0,1650 g Substanz gaben 9,5 ccm N
bei 17 ° und 760,4 mm.

	Ber. f. $C_{28}H_{44}N_2O_2$	I.	II.
Prozente C	76,36	76,13	—
» H	10,00	10,29	—
» N	6,36	—	6,71

Das

Platinchloriddoppelsalz

$(C_{28}H_{44}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$

fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren alkoholischen Lösung der Base als hellgelber Niederschlag, der zuerst oft ölig herauskommt und in Alkohol leicht und auch in Äther löslich ist.

Analyse.

0,1210 g Substanz gaben 0,0175 g Pt

	Ber. f. $C_{56}H_{90}N_4O_4Cl_6Pt$	Gefd.
Prozente Pt	15,08	14,46

Verhalten der Behenoxylsäure gegen Licht.

Gelegentlich der Besprechung der Behenoxylsäure wurde bereits das eigentümliche Verhalten ihrer Lösungen gegen Licht erwähnt. Die gelbe Färbung verschwindet sehr bald, und es entstehen farblose, in dem betreffenden Lösungsmittel leicht lösliche Körper.

Leider habe ich diese interessante Reaktion nicht eingehend studieren können, da ich die betreffende Beobachtung wenige Tage vor Beginn der Sommerferien machte und mir damals keine genügende Menge der Diketosäure verschaffen konnte, um das günstige Licht der Sommermonate auszunutzen. Bei Wiederaufnahme der Versuche zu Ende Oktober musste ich mich bald überzeugen, dass die chemische Kraft

der Sonnenstrahlen zu schwach sei, die Reaktion zu bewirken. Ich beschränke mich daher auf eine kurze Beschreibung der geringen analytischen Ergebnisse.

Exponiert man die gelben Lösungen der Behenoxylsäure in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Essigsäureanhydrid den direkten Sonnenstrahlen, so tritt innerhalb kurzer Zeit (ein bis zwei Stunden) eine völlige Entfärbung ein.

Der dabei entstehende Körper resp. das Gemisch ist sehr leicht löslich, und die Reaktion verläuft eben so schnell, wenn man statt ihrer Lösung die feste Behenoxylsäure mit wenig Äther überschichtet den Sonnenstrahlen aussetzt. Innerhalb zwei Stunden hat sich eine farblose Lösung gebildet, und keine Spur der schwer löslichen Diketosäure ist mehr zu entdecken.

Ich habe auch versucht, geringe Mengen fester Behenoxylsäure ohne Benutzung irgend eines Lösungsmittels auf diese Weise zu verändern. Doch konnte ich in diesem Falle auch nach achtwöchentlicher, ununterbrochener, intensiver Belichtung eine Veränderung nicht feststellen. Dagegen wurde der Äthylester der Stearoxylsäure — deren Lösungen sich ganz wie die der Behenoxylsäure verhalten — auch in fester Form schon nach zweitägiger Exposition in eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit verwandelt, die aber wegen ihrer geringen Menge (noch nicht 0,1 g!) ein weiteres Studium nicht erlaubte.

Ich habe die Behenoxylsäure teils in absolutem Äther, teils in Essigsäureanhydrid gelöst der Einwirkung der Sonnenstrahlen unterworfen. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein farbloses Öl, das beim Stehen im Vakuum bald zu einer butterigen Masse erstarrt, die zwischen 40 ° und 50 ° schmilzt. Beim Stehen an der Luft färbt sich das Produkt an der Oberfläche rötlich. Es löst sich völlig in kalter Sodalösung, ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform aber sehr leicht löslich. Die Chloroformlösung entfärbt momentan Brom, die Lösung in Soda Permanganatlösung. Die in Essigsäure-

anhydrid gelöste Substanzmenge wurde daraus mit Wasser gefällt, mit Äther aufgenommen und bot nach völliger Befreiung von Essigsäure ebenfalls ein bald erstarrendes Öl, das zwar etwas leichter schmilzt und durch eingebettete Körner weniger homogen erscheint, sonst aber sich ganz so verhält wie das aus Äther erhaltene.

An eine weitere Reinigung oder Trennung der eventl. Komponenten des Gemisches war wegen der geringen zu Gebote stehenden Mengen des Produktes sowie seiner grossen Löslichkeit füglich nicht zu denken. Die Destillation mit Wasserdampf erwies sich ohne Nutzen, es ging nichts über. Unter diesen Umständen konnte ich nur die Substanzen in ihrem ursprünglichen Zustande analysieren.

Analyse des aus Äther erhaltenen Produktes.

I. 0,2677 g Substanz gaben 0,2506 g H_2O
und 0,6582 g CO_2

II. 0,1680 g Substanz gaben 0,1575 g H_2O
und 0,4115 g CO_2

	I.	II.	Ber. f. $C_{44}H_{80}O_{11}$
Prozente C	67,06	66,80	67,30
» H	10,40	10,42	10,20

Ausserdem wurde von diesem Produkt in der gewöhnlichen Weise ein Silbersalz dargestellt.

Analyse.

I. 0,2547 g Substanz gaben 0,0780 g Ag
II. 0,2450 g » » 0,0750 g Ag

	I.	II.
Prozente Ag	30,62	30,61

Analyse des aus Essigsäureanhydrid erhaltenen Körpers.

0,2834 g Substanz gaben 0,2596 g H_2O
und 0,6852 g CO_2

		Ber. f. $C_{22} H_{40} O_6$
Prozente C	65,94	66
» H	10,18	10

Berechnet man aus diesen Zahlen Formeln, so ergiebt sich für das Ätherprodukt $C_{44} H_{80} O_{11}$, für das zweite $C_{22} H_{40} O_6$, also einander sehr nahestehende Werte. Ein Schluss auf die Zusammensetzung der Gemische lässt sich aus ihnen nicht ziehen. Gegen die Behenoxylsäure zeigen sie eine Anreicherung an Sauerstoff, so dass wohl eine Oxydation oder eine Anlagerung von Wasser, vielleicht beides, stattgefunden hat. Die anfängliche Vermutung, dass es sich um eine Umlagerung des Komplexes $— CH_2 . CO . CO . CH_2 —$ in den tautomeren $— CH = C(OH) . C(OH) = CH —$ handele, stimmt nicht zu den obigen Analysen; auch addiert das Produkt viel weniger Brom, als es eine solche Formel verlangte. Überhaupt scheint die Bildung acetylierbarer Hydroxylgruppen bei dieser Reaktion ausgeschlossen zu sein, denn sie würden unter den Bedingungen des Versuches 2 — wochenlange Berührung mit der mehr als hundertfachen Menge Essigsäureanhydrid — wohl sicher gegen die Acetylgruppe ausgetauscht worden sein, und dies müsste sich in der Analyse durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes, nicht durch eine Erniedrigung kundthun. Vielleicht kann man sich den Vorgang so vorstellen, dass in der That eine Umlagerung in die tautomere Form der Diketosäure eintritt und diese dann weiter gespalten wird. Die Analysenzahlen liegen nahe denen eines Gemisches aus Pelargon- und Brassylsäure $C_{22} H_{42} O_6$ oder vielleicht einer der Säuren und eines Aldehyds $C_{22} H_{42} O_5$. Allerdings müsste sich die Monokarbonsäure dann mit Wasser übertreiben lassen, was bekanntlich nicht geschehen ist. Ich habe schliesslich den Körper noch mit Permanganat in Sodalösung oxydiert und beim Destillieren mit Dampf aus der mit schwefeliger Säure angesäuerten Lösung geringe Mengen eines Öles übertreiben können, dessen weitere Verarbeitung sich aber nicht gelohnt hätte.

Alles in allem genommen ist diese Reaktion der beiden Diketosäuren also noch völlig in Dunkel gehüllt. Ihre Untersuchung muss bis zur Gewinnung grösserer Mengen Material verschoben werden. Sie dürfte sich dann vielleicht mit Erfolg auch auf andere aliphatische o-Diketone ausdehnen lassen. Beim Benzil bleibt sie, wie ich diesen Sommer bemerken konnte, völlig aus.

Die Stearoxylsäure.

Theoretischer Teil.

Die Stearoxylsäure entsteht bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Stearolsäure, eine Säure der Propiolreihe mit achtzehn Kohlenstoffatomen, die sich aus der Ölsäure durch Anlagerung von 1 Mol. Brom und folgende Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff darstellen lässt.

Overbeck [1]), der die Oxydation der Stearolsäure zum ersten Male ausführte, erhielt als Spaltungsprodukte Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und deren Aldehyd $C_9H_{16}O_3$. Auch hier konnte Limpach [2]) feststellen, dass der angebliche Aldehyd Pelargonsäure ist. Der Stearoxylsäure gaben beide Forscher die Formel $C_{18}H_{32}O_4$.

Auch bei der Öl- und Stearolsäure haben die bisherigen Konstitutionsbestimmungen mittels oxydierender Agentien von einander sehr abweichende Resultate ergeben. So bewirkt die von Varrentrapp [3]) ausgeführte Kalischmelze der Ölsäure eine Spaltung in Palmitin- und Essigsäure; bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung [4]) entsteht ein Gemisch von Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$, Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$, Korksäure $C_8H_{14}O_4$ und Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$. Noch komplizierter gestaltet sich der Verlauf der Einwirkung von Salpetersäure [5]) auf Ölsäure. Es bilden sich von den

---

[1]) Ann. Chem. Ph. 140,62.

[2]) Ann. Chem. Ph. 190,294.

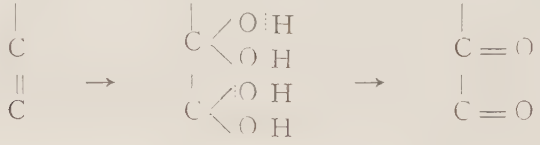
[3]) Ann. Chem. Ph. 35,209.

[4]) Saytzew, J. pr. Ch. 31,541; 33,302.
Spiridonon, J. pr. Ch. 40,2444.
Gröger, Ber. 22,620.

[5]) Arppe, Ann. Chem. Ph. 95,442.
Carette, Compt. rend. 402,692.

Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ die Glieder von einem bis zu acht Kohlenstoffatomen, ferner von den Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_4$ die Bernsteinsäure, Glutarsäure, Kork-, Azelaïnsäure und andere nicht genauer untersuchte Produkte.

Einen klareren Einblick in die Konstitution des Ölsäuremoleküls gewährten schon die oben erwähnten Spaltungen der Stearolsäure in Pelargonsäure und Azelaïnsäure. Kaliumpermanganat [1]) in alkalischer Lösung führt Stearolsäure in Stearoxylsäure und Korksäure über. Da dieses Oxydationsmittel bekanntlich hydroxylanlagernd an ungesättigte Valenzen wirkt, so kann man sich vorstellen, dass aus der Stearolsäure durch Einwirkung von 4 Mol. Wasser eine Tetraoxystearinsäure entsteht, die sofort unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in eine Diketosäure übgergeht.



War es auch nach den hier aufgezählten glatteren Spaltungsreaktionen der Stearolsäure wahrscheinlich, dass die mehrfache Bindung in der Mitte des Moleküls liege, so ist diese Frage mit Sicherheit doch erst durch die Baruchsche Untersuchung entschieden worden. Aus den bei der Spaltung des durch Umlagerung der Ketoximstearinsäure entstandenen Amids erhaltenen Verbindungen folgt die symmetrische Anordnung des Öl- und Stearolsäuremoleküls um die mehrfache Bindung. Auch die Entstehung der Stearoxylsäure aus der Stearolsäure mittels Salpetersäure kann man auf eine Sättigung der dreifachen Bindung durch zwei Atome Sauerstoff zurückführen. Die Stearoxylsäure wäre dann eine 9,10-Diketostearinsäure. Ihr physikalisches und chemisches Verhalten spricht hierfür, und die genauere Untersuchung, die sich ganz in den bei der Behenoxylsäure erprobten Bahnen bewegt, hat diese Vermutung bestätigt.

[1]) Hazura und Grüssner, Monatshefte 9,952.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Stearolsäure aus Ölsäure.

$C_{18} H_{32} O_2$

Die Ölsäure[1]) $C_{18} H_{34} O_2$ wird in genau derselben Weise, wie dies bei der Erukasäure beschrieben wurde, in ihr halbfestes, weisses Dibromid und dieses dann durch Kochen mit alkoholischem Kali in Stearolsäure übergeführt. Nur beträgt die Ausbeute an letzterer nicht mehr als 50 Prozent der angewendeten Ölsäure.

Darstellung der Stearoxylsäure.

$C_{18} H_{32} O_4$

Overbeck[2]) liess rauchende Salpetersäure zu kalt gehaltener, gepulverter Stearolsäure tropfen und erhielt so eine halbfeste, grünliche Masse, aus der er durch Umkrystallisieren aus Alkohol 20 bis 25 Prozent Stearoxylsäure isolierte. Ich habe mich vergeblich bemüht, diese Zahl bei Anwendung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 und 1,48 zu erreichen. Dagegen ergab die wie bei der Behenoxylsäure ausgeführte Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 eine Ausbeute von ca. 18 Prozent.

Die Stearoxylsäure ist schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95prozentigem Alkohol völlig rein und bedarf nicht der unbequemen Reinigungsmethoden wie die Behenoxylsäure. Sie krystallisiert in lebhaft gelb gefärbten

[1]) aus der Fabrik von Kahlbaum.

[2]) loc. cit.

Blättchen, die bei 86° schmelzen und gegen Lösungsmittel sich ähnlich verhalten wie Behenoxylsäure, nur ihrem geringeren Molekulargewicht entsprechend relativ leichter löslich sind.

Analyse.

0,2110 g Substanz gaben 0,2020 g H_2O
und 0,5362 g CO_2

		Ber. f. $C_{18}H_{32}O_4$	Gefd.
Prozente	C	69,23	63,31
»	H	10,26	10,64

Im chemischen Verhalten entspricht die Diketostearinsäure ganz der analogen Behensäure. Sie ist indifferent gegen Brom und reagiert mit zwei Molekülen Hydroxylamin.

9,10-Diketostearinsäure und Hydroxylamin.

1. 9,10-Diketoximstearinsäure

$C_8H_{17}C(NOH)C(NOH)(CH_2)_7CO_2H$

Die Diketoximstearinsäure wird nach demselben Verfahren dargestellt wie die -Behensäure. Von Spuren monoximierter Verbindung lässt sie sich leicht durch Krystallisieren aus 95prozentigem Alkohol trennen. Sie bildet mikroskopische Nädelchen, die bei 154° schmelzen, in Ligroïn unlöslich, sonst in den meisten organischen Lösemitteln löslich sind. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Verbindung in ihre Komponenten gespalten; gegen konzentrierte verhält sie sich wie Diketoximbehensäure.

Analyse.

I. 0,2240 g Substanz gaben 0,2065 g H_2O
und 0,5201 g CO_2

II. 0,2341 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 20°
und 754 mm

		Ber. f. $C_{18}H_{34}N_2O_4$	I.	II.
Prozente	C	63,16	63,30	—
	H	9,94	10,24	—
	N	8,19	—	8,35

2. Ketoketoximstearinsäure

$C_8 H_{17} C O C (N O H) (C H_2)_7 C O_2 H$ oder
$C_8 H_{17} C (N O H) C O (C H_2)_7 C O_2 H$

entsteht und verhält sich wie Ketoketoximbehensäure. Der Schmelzpunkt der aus 95prozentigem Alkohol in mikroskopischen Nädelchen krystallisierenden Substanz bleibt auch bei öfterem Umkrystallisieren unscharf. Er liegt bei 76 bis 81 °.

Analysen.

I. 0,2348 g Substanz gaben 0,2178 g $H_2 O$ und 0,5708 g $C O_2$

II. 0,3142 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 21 ° und 753,7 mm.

		Ber. f. $C_{18} H_{33} N O_4$	I.	II.
Prozente	C	66,06	66,30	—
»	H	10,09	10,31	—
	N	4,28	—	4,40

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in absolutem Äther lagert sich die Ketoketoximstearinsäure in das isomere

Pelargon-Azelaïnamid

$C_8 H_{17} C O N H C O (C H_2)_7 C O_2 H$

um. Die Reindarstellung des Körpers erfolgt in derselben Weise wie die des Pelargon-Brassylamids; wie dieses ist es in Äther kaum löslich und fällt aus seiner heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver, das bei 116 ° schmilzt.

Analyse.

0,2230 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 13,5 ° und 764,3 mm

	Ber. f. $C_{18} H_{33} N O_4$	Gefd.
Prozente N	4,28	4,48

Hydrolytische Spaltung des Azelaïn-Pelargonamids.

Die Spaltung erfolgte in der Weise, dass das durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhaltene Rohprodukt

mit rauchender Salzsäure zwei bis drei Stunden auf 100° im Rohr erwärmt wurde.

Trotz dieser bedeutend milderen Einwirkung ist die neben der Spaltung erfolgende teilweise Verharzung bedeutend grösser als beim Pelargon-Brassylamid.

Überhaupt scheint, wie hier gelegentlich bemerkt sei, der symmetrische Bau des Stearolsäure- und Ölsäuremoleküls der Grund zu einer geringeren Beständigkeit zu sein. Ich verweise auf den oben geschilderten komplizierten Zerfall der Ölsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure, während die Erukasäure eine relativ glatte Spaltung erfährt. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 verwandelt Stearolsäure bei gewöhnlicher Temperatur momentan in eine tief braun gefärbte Masse, während Behenolsäure unter diesen Bedingungen kaum verändert wird. Lässt man ferner eine $1\frac{1}{2}$prozentige Permanganatlösung auf entsprechende Mengen Stearol- und Behenolsäure in ätzalkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so ist die auf Stearolsäure wirkende Chamäleonlösung schon nach vier Minuten fast völlig zersetzt, während die andere auch nach einstündigem Stehen mit der Behenolseifelösung kaum verändert wird.

Die Trennung der Spaltungsprodukte geschah auch hier durch Dampfdestillation. Aus der sauren Lösung ging ein Öl über, das sich nach dem Trocknen als

Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$

erwies.

Analyse.

0,2140 g Substanz gaben 0,2234 g H_2O
und 0,5351 g CO_2

	Ber. f. $C_9H_{18}O_2$	Gefd.
Prozente C	68,35	68,19
H	11,39	11,60

Das

pelargonsaure Barium

wurde nach der bereits geschilderten Methode dargestellt.

Analyse.

0,2360 g Substanz gaben 0,1222 g $BaSO_4$

	Ber. f. $C_{18}H_{34}O_4Ba$	Gefd.
Prozente Ba	30,36	30,35

Durch Übersättigen mit Natronlauge und abermalige Destillation wurden dann die basischen flüchtigen Spaltungsprodukte entfernt und in verdünnte Salzsäure geleitet. Das nach Verdampfen zurückbleibende salzsaure Salz gab mit Platinchlorid eine gelbe, krystallinische Doppelverbindung, die, bei 130° getrocknet, sich als

Platinsalmiak

$(NH_4)_2PtCl_6$

erwies.

Analyse.

0,3075 g Substanz gaben 0,1355 g Pt

	Ber. f. $N_2H_8PtCl_6$	Gefd.
Prozente Pt	43,92	44,07

Die wieder mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird von den Harzen abfiltriert und stark eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab, die in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich sind, mit verdünnter Sodalösung Kohlensäure entwickeln und sich durch die Analyse als

Heptandikarbonsäure (Azelaïnsäure)

$CO_2H(CH_2)_7CO_2H$

erweisen. Schmelzpunkt 108°.

Analyse.

0,2015 g Substanz gaben 0,1590 g H_2O
und 0,4247 g CO_2

	Ber. f. $C_9H_{16}O_4$	Gefd.
Prozente C	57,45	57,48
» H	8,51	8,77

Azelaïnsaures Silber

$C_9 H_{14} O_4 Ag_2$

fällt als weisse, lichtbeständige Flocken beim Versetzen einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat.

Analyse.

0,2013 g Substanz gaben 0,1070 g Ag

	Ber. f. $C_9 H_{14} O_4 Ag_2$	Gefd.
Prozente Ag	53,66	53,15.

Der beim Abdampfen der Lösung zur Staubtrockene hinterbleibende Rückstand wurde in bekannter Weise mit absolutem Alkohol auf die Anwesenheit von Aminsäuren untersucht. Von diesen konnte indessen keine Spur nachgewiesen werden, und auch die Prüfung der Harze auf Ketoverbindungen blieb ohne Erfolg.

Aus diesem Befunde ergiebt sich, dass die Ketoketoximstearinsäure in einer der beiden Konfigurationen

$$CH_3 (CH_2)_7 CO C (CH_2)_7 CO_2 H \quad \text{oder}$$
$$\|$$
$$HON$$

$$CH_3 (CH_2)_7 C C O (CH_2)_7 CO_2 H$$
$$\|$$
$$NOH$$

auftritt.

Für die Stearoxylsäure selbst ergiebt sich daraus die Formel

$$CH_3 (CH_2)_7 CO CO (CH_2)_7 CO_2 H.$$

Vorstehende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1894/95 und des Sommersemesters 1895 im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg auf Anregung des Herrn Prof. C. Liebermann ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung und rege Anteilnahme bei meinen Untersuchungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch dem ersten Assistenten des Institutes, Herrn Privatdozenten Dr. Bistrzycki, bin ich für die freundliche Förderung meiner Interessen nach jeder Richtung zu hohem Danke verpflichtet.